



ENGLISH ABSTRACT

Japanese Patent Application Laid-Open No.: 896/1978

Publication Date : January 7, 1978

Application No. : 75077/1976

Filing Date: June 25, 1976

Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO. LTD

Inventor : Masaki Nagata

Kozo Arai

Kazuomi Fukui

Tomozo Otani

Teizo Kotani

Title : Pressure-sensitive resistance material with high durability and production process thereof

Purpose :

To provide a pressure-sensitive resistance material which exhibits low-operating pressure characteristic and less alteration characteristic in its electric property under repeated pressing cycle of pressing and relaxing thereof to show high durability, as well as the resistance value varies linearly with the pressure.

CONSTITUTION

10-50 vol.% of conductive metal particles having particle diameter of 0.1-100 μm are dispersed in a polymeric elastomer material containing 0.5-30 wt% of polysiloxane oil.

RECEIVED
DEC 28 2001
TC 1700
RECEIVED
JAN 15 2002
TC 2500
ROOM

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-896

⑪Int. Cl².
H 01 B 1/00
C 08 L 101/00
H 01 C 7/00

識別記号

⑫日本分類
62 A 0
62 A 2
25(1) A 292

庁内整理番号
6918-57
6918-57
7438-48

⑬公開 昭和53年(1978)1月7日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭耐久性のよい感圧抵抗体およびその製造方法

⑮特 願 昭51-75077

⑯出 願 昭51(1976)6月25日

⑰発明者 永田正樹
横浜市緑区青葉台2-29
同 新井洗三
横浜市緑区青葉台2-29
同 福井司臣

横浜市緑区青葉台2-29

⑱発明者 小谷悌三

横浜市緑区十日市場町1865-12
6

⑲出願人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24
号

⑳代理 人 弁理士 奥山恵吉 外1名

明細書

1. 発明の名称

耐久性のよい感圧抵抗体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリシロキサンナイルを0.5~30重量%を含有する高分子弹性体と、その中に分散させた導電性金属粒子の体積分率が10~50%であり、粒子径が0.1~100μmである感圧抵抗体。
- (2) ポリシロキサンオイルを1~20重量%含有する特許請求範囲第(1)項記載の感圧抵抗体。
- (3) 導電性金属粒子が一般式YRSiX_n (式中XはSi原子に結合した加水分解性の基、Yは各種有機官能基、Rは有機基を示す)で表わされるシランカップリング剤で表面処理された特許請求範囲第(1)項記載の感圧抵抗体。
- (4) 高分子弹性体がシリコンゴムである特許請求範囲第(1)項記載の感圧抵抗体。
- (5) 高分子弹性体中にポリシロキサンオイルを加えるとともに導電性金属粒子を分散させた後に架橋させることを特徴とする感圧抵抗

体の製造方法。

- (6) 金属粒子を高分子弹性体中に分散させる際に、シランカップリング剤を含有するポリシロキサンオイルを添加して分散させ、然る後に架橋させることを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の感圧抵抗体の製造方法。
- (7) 予め表面をシランカップリング剤で処理した金属粒子を使用することを特徴とする特許請求の範囲第(5)項記載の感圧抵抗体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感圧抵抗体の改良に関するものである。さらに詳しく述べれば、主としてポリシロキサンオイルを含有する高分子弹性体と導電性金属粒子とからなる感圧抵抗体であつて、従来の感圧抵抗体にくらべ、感度を高めるとともに、圧カーリングの関係について改良を加えたものである。

従来、ゴム質複合体に金、銀、ニッケル、コバルト等の金属粒子を混入して加硫させた感圧

抵抗体が知られており、弾性変形とともに、加圧に対して電気抵抗の変化する性質を利用して、スイッチや圧力素子に利用することが提案されている。圧力素子として利用する場合、圧力-電気抵抗の関係がリニアに変化することが特に好ましいが、従来技術のものは使用中、加圧-解放を繰返すとき、圧力解放中には金属粒子間が離れているため数メガΩの高抵抗を有しており、軽加圧時においても同様の抵抗を有した。この状態より圧力を高めると金属粒子間が接触するために急激に抵抗値が低下し、導電域にまで抵抗値が変化し、圧力-電気抵抗変化がリニアに変化しない欠点があつた。

また従来の感圧抵抗体においては、感度を高めるために、例えば金属粒子のような導電体表面とシリコンゴムのような弾性体マトリクスとの界面を不完全硬化してルーズにするか、またはその表面を半導体成分でカバーするといった方法がとられてきた(特開昭49-114798)。このような方法は感度を向上させるためには良

い効果を得るが、繰返し変形に対する電気的性質の変化が大きい欠点や、加圧時と減圧時の電気的ヒステレシスが大きい、電気抵抗値の経時変化が大きいなどの欠点があつた。

本発明の目的は、(i)動作圧が低く、加圧-解放の繰返し加圧による電気的性質の変化の少ない耐久性のよい感圧抵抗体であつて、(ii)圧力-電気抵抗の関係がリニアに変化することを特徴とする感圧抵抗体を提供することにある。

本発明者らは、上記目的の感圧抵抗体を得るために試験検討した結果、ポリシロキサンオイルを含有する高分子弾性体中に導電性金属粒子を分散させた感圧抵抗体においては、圧力-電気抵抗の関係がリニアに変化し、耐久性、耐水性にすぐれていることを見出した。しかも驚くべきことに、シランカップリング剤で表面処理した金属粒子をポリシロキサンオイルを含有した高分子弾性体中に分散混合させたものは一層圧力-電気抵抗の関係がリニアでありかつ高感度になることを見出した。またシランカップ

リング剤を混入したポリシロキサンオイルを含有する高分子弾性体に導電性金属粒子を分散混合させたものも同様の効果があることを見出した。

このような効果を要する理由としては、ポリシロキサンオイルを高分子弾性体中に含有させることにより、加圧時に圧力が直接通電方向に加わることなく弾性体の流動が大きくなりエネルギーが消費されること、ポリシロキサンオイルが感圧抵抗体に必要な導電性金属粒子の適度の分散性に効果をあげることにより圧力-電気抵抗の関係がリニアになると考えられる。また、ポリシロキサンオイルを含有するため、導電性金属粒子の耐酸化性、耐水性がさらに改善される。

本発明に用いられる高分子弾性体は、それ自身は高抵抗(絶縁性)体であり、例えばポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブレン、SBR、NBR、ネオブレンのようなジエン系ゴム、EPDM、EPM、ウレタンゴム、ポリエステ

ル系ゴム、エビクロルヒドリンゴム、シリコンゴムなどがある。特にシリコンゴムが耐候性、耐熱性が優れていて好適である。またゴムコンバウンドの粘度は歪速度が100で、10⁴ボアズ以下のものが感圧抵抗体の均一性をうる上で好ましい。しかし、本発明はそれらに限定されるものではない。

また高分子弾性体に含有させるポリシロキサンオイルとは、通常シリコンオイルといわれるものでメチルフェニルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、メチルエチルシリコンオイル等があり、高分子弾性体との相溶性及び作業性よりみて粘度は10~100000センチボイスのものが望ましい。ポリシロキサンオイルの高分子弾性体への添加量は0.5~30重量%程度が適当である。特に1~20重量%の使用が好適である。0.5重量%以下ではポリシロキサンオイルの添加効果が発揮されない。また30重量%以上添加すると、高分子弾性体の種類によつては相溶性の問題等によりブリード現象を起こす欠点

がある。

感圧抵抗体に用いられる導電性金属には公知のように、鉄、銅、クロム、チタン、タンクステン、白金、スズ、ステンレススチール、黄銅、銀、金、ニッケル、コバルト、アルミ、亜鉛などを挙げられるが、経済性と性能の面から鉄、銅、ステンレススチール、ニッケル、アルミ、スズなどが好ましい。特に本発明の方法によると耐酸化性などが増すので、鉄、銅、アルミ、ニッケル等比較的安価な導電性金属粉を有効に用い得る。耐酸化性の増大するのは酸素、水などが導電性金属粉表面に拡散し難く、金属表面の酸化を防止するためと推定される。

本発明に用いる導電性金属粒子の粒子径は0.01ないし200μmが適当であるが、特に0.1ないし100μmが好ましい。導電性金属粒子の粒子径が100μmより大きいと感圧抵抗体を得るに必要な混合量が増し、感圧抵抗体の硬度が大きくなり、弾性が乏しくなる。一方、その粒子径が0.1μmより小さい粒子径の導電性金属粉を用い

ると非常に硬化されやすくなり、硬度は小さくなるが感圧度が小さくなりやすい。

また、本発明に用いる導電性金属粒子の混合量は10ないし50体積分率(%)が好ましい。その体積分率が10%より小さい場合は通常感圧抵抗体とならず、絶縁体又は半導体になりやすく、一方50%より多い場合は導電体になりやすく、また加工法の容易さからもその体積分率が10ないし50%が好ましい。

本発明において使用するシランカップリング剤は、分子中に2個以上の官能基を有し、通常その官能基は異なる反応性を有しているケイ素化合物である。該シランカップリング剤は通常一般式



で表わすことができる。ここでXはSi原子に結合した加水分解性の基を表わし、アルコキシ基、アシロキシ基(特にアセトキシ基)、ハロゲン(特にクロル)などがその代表的な例である。またYは各種の有機官能基を表わし、例え

ばビニル基、アミノ基、イミノ基、クロル基、エポキシ基、メルカブト基、ペルオキシ基、ウレイド基などを含有する有機官能基がその代表的なものであつて、有機基Rを介してまたは直接Si原子と結合している。

シランカップリング剤の具体例としてはビニルトリエトキシシラン、ビニル-トリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ガンマ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ペータ-(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ペータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、1-ブチルペルオキシシラン、メチル-トリ-1-ブチルペルオキシシランおよびそれらと酸素、水、アルコール、酸等との反応生成物などを挙げることができる。

ビニル基置換シラン化合物は弾性体にポリブ

タジエン、EPDM、EPM、ウレタンゴム、付加型シリコンゴムなどを用いた場合に特に効果が大きく、アミノ基を含むシラン化合物は弾性体にウレタンゴム、ポリエステルゴム、EPDM、ネオブレン、ニトリル系ゴムなどを用いた場合に、エポキシ基を含むシラン化合物は弾性体にエピクロルヒドリンゴム、シリコンゴムなどを用いた場合に、メルカブト基を含むシラン化合物はEPDM、SBR、天然ゴム、ネオブレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ウレタンゴムなどを用いた場合に、ペルオキシ基を含むシラン化合物はシリコンゴムの他多くのゴムに特に有効である。逆に、メルカブト基又はアミノ基を含むシランカップリング剤を付加型シリコンゴムに用いるとシリコンゴムと金属粉の接着および付加反応を妨害し好ましくない。また、縮合型シリコンゴムに、ビニル基又はペルオキシドを含むシランカップリング剤を用いると同様な悪影響の出ることが多い。

本発明のシランカップリング剤の使用方法に

はあらかじめこれら化合物で導電性金属粉を処理する方法、コンパウンド時に導電性金属粉を処理し高分子弹性体と混合する方法、高分子弹性体と導電性金属粉などのコンパウンドに直接これら化合物を混合する方法、それらの方法の併用などがあるが、本発明の感圧抵抗体においてはあらかじめ表面処理をした導電性金属粒子を使用するか、シランカップリング剤をポリシロキサンオイル中に混合して使用することが好ましい。

シランカップリング剤で金属表面を処理する方法としては、カップリング剤をそのまま用いてもよいが、水やアルコール等の有機溶媒で稀釈して使用することが好適である。

本発明でシランカップリング剤を用いる場合、その使用量は、金属粒子の表面をゆらすに足る量であればよく、通常、金属粒子の体積に対し5容量%以下、好ましくは0.5~2.0容量%を用いる。

本発明の弹性体にコロイドシリカ、シリカエ

アロゲル、カオリン、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、白堊、炭酸カルシウム、磁化鉄、アルミナなどの充てん剤を30容積分率程度まで含んでもよいが、多量配合することは感圧抵抗体のくり返し加圧に対する耐久性、圧縮永久歪、感圧抵抗体としての電気特性が悪くなり、実用的でない。逆に液状のゴムに金属粉を混合する場合、金属の沈降を防ぐ意味からも適量の充てん剤を混合することとは好ましい。

その他架橋剤、架橋触媒、顔料、着色剤、劣化防止剤、発泡剤などの添加剤を含有してもよいことはもちろんである。

さらに詳細に本発明を実施例でもつて説明するが、本発明の要旨を越えない限り、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1.

ニッケルカルボニルから得た粒径1~3μmのニッケル粒子25体積分率%と、ポリジメチルシロキサン(東芝TSF451;粘度100cp)含有量

を変更したシリコンゴム(信越化学KE12RTV)75体積分率%をブレベンダープラストグラフで30分間混合した。その後該シリコンゴム用架橋触媒をシリコンゴムに対し重量で約1%加え、さらに10分間混合した。その後厚さ1mmのシートに成形した後、室温で約20時間放置後150℃で30分間加熱処理した。添付図面にポリジメチルシロキサン量を変更した場合の加圧力(logP)と体積固有抵抗(log₁₀ρ₀)の関係を示した。図で体積固有抵抗が10³Ωcmを示すに要する圧力をP^{*}とし10万回繰り返し加圧した後同様な測定した結果を表-1に示した。表-1、および添付図面より明らかに、シリコンオイル(ポリジメチルシロキサン)を含有させたシリコンゴムを使用したものは、体積固有抵抗(log₁₀ρ₀)~加圧力(logP)の関係がリニアにあるとともに、10万回加圧をくり返した後の体積固有抵抗の変化が小さいことがわかる。また表-1には相対湿度98%、温度80℃に保つた試験管中に3ヶ月間放置し、同様な測定をした結果を示した

が、シリコンオイルを含有したものは、耐湿耐温テスト後のP^{*}の変化が小さいことが明らかである。

表 - 1.

試 料	A	B	C	D	E
ポリジメチルシロキサン含有率(ゴム中%)	0	0.5	5	10	20
P [*] (kg)	3.0	3.0	2.5	2.4	2.2
10万回くり返した後のP [*] (kg)	15.5	4.5	3.3	3.2	3.3
耐湿性・耐温テスト後のP [*] (kg)	7.5	6.5	4.3	3.8	3.7

由 試料Aは比較例

実施例 2.

ニッケルカルボニルから得た粒径40~50μmのニッケル粒子400gをガンマ・グリンドキシプロビルトリメトキシシラン1.5gを混合した水100ml中に混入し、30分攪拌を続けた後110℃で5時間真空乾燥し、水を除去し、表面処理ニッケルを得た。

ポリメチルフェニルシロキサンオイル10重量

%を含有するシリコンゴム(東芝シリコンSH 9555)70体積分率%と非処理ニッケル粒子又は表面処理ニッケル粒子を30体積分率%とゴムに対し10%の架橋触媒とを小型ニーダーにて混合し、1mm厚さのシートを成形し、減圧化で数時間放置後室温で72時間放置して架橋させた。これらの2点に加圧力($\log P$)-体積固有抵抗($\log \rho_v$)がリニアであつた。また表面処理をしたニッケル粒子を使用した場合は P^* が0.7%であり、未処理のものは1.8%であつた。このため、表面処理をしたニッケル粒子を使用した場合は感度のよいリニアな感圧抵抗体が得られることことが明らかである。

実施例3.

粒径90ないし100μの電解銅粒子を35体積分率%と、ガンマ-メルカブトプロピルトリメトキシランを5%含有するポリジメチルシロキサンオイル15%含有するポリブタジエンクリコール(分子量4000)60体積分率%、シリカエアロジル5体積分率%とを適度にブレンドする

特開昭53-896(5)

ラストグラフで混合した後、トルイレンジンシアネットのトルエン溶液の計算量を加えて混合し、トルエン及び気泡を除き、厚さ2mmのシート状に成形し、70℃で4時間、150℃で2時間窒素下で加熱して感圧抵抗体を得た。このものは $\log \rho_v - \log P$ がリニアであり、 P^* は4.5%であつた。また比較のため、ガンマ-メルカブトプロピルトリオキシランを5%含有するポリジメチルシロキサンを含有しないポリブタジエンクリコール(分子量4000)を使用して上記と同様の方法で得た感圧抵抗体は $\log \rho_v - \log P$ がリニアにならず、4.5%の圧力より急激に体積固有抵抗が小さくなつた。このものの P^* は5.2%であつた。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例における加圧力($\log P$)と体積固有抵抗($\log \rho_v$)の関係を示す図表である。

